



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 56 913 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 07 C 69/75
C 07 C 67/303
C 08 K 5/10
B 01 J 23/46
// (B01J 23/46,
101:32)

⑲ Aktenzeichen: 197 56 913.7
⑳ Anmeldetag: 19. 12. 97
㉑ Offenlegungstag: 24. 6. 99

DE 197 56 913 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

⑦② Erfinder:
Brunner, Melanie, Dr., 67105 Schifferstadt, DE;
Böttcher, Arnd, Dr., 67227 Frankenthal, DE;
Breitscheidel, Boris, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;
Halbritter, Klaus, Dr., 69124 Heidelberg, DE;
Henkelmann, Jochem, Dr., 68165 Mannheim, DE;
Thil, Lucien, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Pinkos,
Rolf, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Hydrierung von Benzendicarbonsäureestern unter Verwendung eines Makroporen aufweisenden Katalysators
- ⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung eines Benzendicarbonsäureesters oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon durch Inkontaktbringen des Benzendicarbonsäureesters oder des Gemischs auf zwei oder mehr davon mit einem wasserstoffenthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems enthält.

DE 197 56 913 A 1



Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Benzendicarbonsäureestern durch Inkontaktbringen eines oder mehrerer Benzendicarbonsäureester mit einem wasserstoffenthaltenden Gas in Gegenwart eines Makroporen aufweisenden Katalysators.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung von Cyclohexandicarbonsäureestern, insbesondere der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Cyclohexandicarbonsäureester als Weichmacher in Kunststoffen.

In der US 5,286,898 und der US 5,319,129 wird Dimethylterephthalat an geträgerten Pd-Katalysatoren, die mit Ni, Pt und/oder Ru versetzt sind, bei Temperaturen $\geq 140^{\circ}\text{C}$ und einem Druck zwischen 50 und 170 bar zum entsprechenden Hexahydrodimethylterephthalat hydriert. In der DE-A 28 23 165 werden aromatische Carbonsäureester an geträgerten Ni, Ru, Rh, und/oder Pd-Katalysatoren zu den entsprechenden cycloaliphatischen Carbonsäureestern bei $70\text{--}250^{\circ}\text{C}$ und 30–200 bar hydriert. In der US 3,027,398 wird die Hydrierung von Dimethylterephthalat an geträgerten Ru-Katalysatoren bei $110\text{--}140^{\circ}\text{C}$ und 35–105 bar beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag die primäre Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Hydrierung von Benzendicarbonsäureestern unter Verwendung spezifischer Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, mit dessen Hilfe die entsprechenden Benzendicarbonsäureester mit sehr hoher Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeute ohne signifikante Nebenreaktionen erhalten werden können.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung eines Benzendicarbonsäureesters oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon durch Inkontaktbringen des Benzendicarbonsäureesters oder des Gemischs aus zwei oder mehr davon mit einem wasserstoffenthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger Makroporen aufweist, mit der Maßgabe, daß sofern der Benzendicarbonsäureester Terephthalsäuredimethylester ist, die Hydrierung mit einem Katalysator, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine Oberfläche BET von höchstens $30\text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt, und das Verhältnis der Oberflächen des Aktivmetalls und des Katalysatorträgers kleiner 0,05 ist, oder einem Katalysator, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Porenvolumina zu 100% addiert, ausgeschlossen ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung einer Benzendicarbonsäureesters oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon, wobei der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder W. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine Oberfläche BET von höchstens $30\text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt (Katalysator 1).

Ferner betrifft sie ein derartiges Verfahren, wobei der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Porenvolumina zu 100% addiert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wie oben definiert, wobei der Katalysator (Katalysator 3) als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einen Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 0,1 μm , und eine Oberfläche BET von höchstens $15\text{ m}^2/\text{g}$ aufweist. Als Träger können prinzipiell alle Träger eingesetzt werden, die Makroporen aufweisen, d. h. Träger, die ausschließlich Makroporen aufweisen sowie solche, die neben Makroporen auch Mono- und/oder Mikroporen enthalten.

Als Aktivmetall können prinzipiell alle Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als Aktivmetalle Platin, Rhodium, Palladium, Cobalt, Nickel oder Ruthenium oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt, wobei insbesondere Ruthenium als Aktivmetall verwendet wird. Unter den ebenfalls verwendbaren Metallen der I. oder VII. oder aber der I. und der VII. Nebengruppe des Periodensystems, die ebenfalls allesamt prinzipiell verwendbar sind, werden vorzugsweise Kupfer und/oder Rhenium eingesetzt.

Die Begriffe "Makroporen" und "Mesoporen" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung so verwendet, wie sie in Pure Appl. Chem., 45, S. 79 (1976) definiert sind, nämlich als Poren, deren Durchmesser oberhalb von 50 nm (Makroporen) oder deren Durchmesser zwischen 2 nm und 50 nm liegt (Mesoporen).

Der Gehalt des Aktivmetalls beträgt im allgemeinen ungefähr 0,01 bis ungefähr 30 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gew.-% und insbesondere ungefähr 0,1 bis ungefähr 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des verwendeten Katalysators, wobei die bei den im folgenden beschriebenen, vorzugsweise eingesetzten Katalysatoren 1 bis 3 vorzugsweise verwendeten Gehalte nochmals bei der Diskussion dieser Katalysatoren einzeln angegeben sind.

Der erfindungsgemäß verwendete Begriff "Benzendicarbonsäureester" umfaßt sowohl Benzen-1,2-dicarbonsäureester (Phthalsäureester), Benzen-1,4-dicarbonsäureester (Terephthalsäureester), Benzen-1,3-dicarbonsäureester (Isophthalsäureester), wobei sowohl Mono- als auch Diester eingeschlossen sind. Die vorzugsweise eingesetzten Benzendicarbonsäureester werden untenstehend im Abschnitt "Die Ver-



fahrensführung" nochmals kurz erläutert.

Im folgenden sollen nunmehr die vorzugsweise verwendeten Katalysatoren 1 bis 3 detailliert beschrieben werden. Dabei erfolgt die Beschreibung beispielhaft unter Bezugnahme auf die Verwendung von Ruthenium als Aktivmetall. Die untenstehenden Angaben sind auch auf die anderen verwendbaren Aktivmetalle, wie hierin definiert, übertragbar.

KATALYSATOR 1

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 1 können technisch hergestellt werden durch Auftragen mindestens eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und gegebenenfalls mindestens eines Metalls der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems auf einem geeigneten Träger.

Die Auftragung kann durch Tränken des Trägers in wäßrigen Metallsalzlösungen, wie z. B. wäßrigen Rutheniumsalzlösungen, durch Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf den Träger oder durch andere geeignete Verfahren erreicht werden. Als Metallsalze der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems eignen sich die Nitrate, Nitrosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetonate, Chlorokomplexe, Nitritokomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, wobei die Nitrate und Nitrosylnitrate bevorzugt sind.

Bei Katalysatoren, die neben dem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems noch weitere Metalle als Aktivmetall auf dem Träger aufgetragen enthalten, können die Metallsalze bzw. Metallsalzlösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden.

Die mit der Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten Träger werden anschließend, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 100°C und 150°C, getrocknet und wahlweise bei Temperaturen zwischen 200°C und 600°C, vorzugsweise zwischen 350°C und 450°C calciniert. Bei getrennter Auftränkung wird der Katalysator nach jedem Tränkschritt getrocknet und wahlweise calciniert, wie oben beschrieben. Die Reihenfolge, in der die Aktivkomponenten aufgetränkt werden, ist dabei frei wählbar.

Anschließend werden die beschichteten und getrockneten sowie wahlweise calcinierten Träger durch Behandlung in einem Gasstrom, der freien Wasserstoff enthält, bei Temperaturen zwischen ungefähr 30°C und ungefähr 600°C, vorzugsweise zwischen ungefähr 150°C und ungefähr 450°C aktiviert. Vorzugsweise besteht der Gasstrom aus 50 bis 100 Vol.-% H₂ und 0 bis 50 Vol.-% N₂.

Die Metallsalzlösung oder -lösungen werden in einer solchen Menge auf den oder die Träger aufgebracht, daß der Gesamtgehalt an Aktivmetall, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, ungefähr 0,01 bis ungefähr 30 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gew.-%, weiter bevorzugt ungefähr 0,01 bis ungefähr 1 Gew.-%, und insbesondere ungefähr 0,05 bis ungefähr 1 Gew.-% beträgt.

Die Metalloberfläche auf dem Katalysator 1 beträgt dabei insgesamt vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 10 m²/g, weiter bevorzugt ungefähr 0,05 bis ungefähr 5 m²/g und insbesondere ungefähr 0,05 bis ungefähr 3 m²/g des Katalysators. Die Metalloberfläche wird mittels der von J. LeMaitre et al. in "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Hrsg. Francis Delannay, Marcel Dekker, New York 1984, S. 310-324, beschriebenen Chemisorptionsverfahren bestimmt.

Im erfindungsgemäß verwendeten Katalysator 1 beträgt das Verhältnis der Oberflächen des/der Aktivmetalls/-metalle und des Katalysatorträgers vorzugsweise weniger als ungefähr 0,05, wobei der untere Grenzwert bei ungefähr

0,0005 liegt.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren verwendbaren Trägermaterialien sind solche, die makroporös sind und einen mittleren Porendurchmesser von mindestens ungefähr 50 nm, vorzugsweise mindestens ungefähr 100 nm, insbesondere mindestens ungefähr 500 nm, aufweisen und deren Oberfläche nach BET höchstens ungefähr 30 m²/g, vorzugsweise höchstens ungefähr 15 m²/g, weiter bevorzugt höchstens ungefähr 10 m²/g, insbesondere höchstens ungefähr 5 m²/g und weiter bevorzugt höchstens ungefähr 3 m²/g liegt. Der mittlere Porendurchmesser des Trägers beträgt vorzugsweise ungefähr 100 nm bis ungefähr 200 µm, weiter bevorzugt ungefähr 500 nm bis ungefähr 50 µm. Die Oberfläche des Trägers beträgt vorzugsweise ungefähr 0,2 bis ungefähr 15 m²/g, weiter bevorzugt ungefähr 0,5 bis ungefähr 10 m²/g, insbesondere ungefähr 0,5 bis ungefähr 5 m²/g und weiter bevorzugt ungefähr 0,5 bis ungefähr 3 m²/g.

Die Oberfläche des Trägers wird bestimmt nach dem BET-Verfahren durch N₂-Adsorption, insbesondere nach DIN 66131. Die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers und der Porengrößenverteilung erfolgt durch Hg-Porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133.

Vorzugsweise kann die Porengrößenverteilung des Trägers annähernd bimodal sein, wobei die Porendurchmesser-Verteilung mit Maxima bei etwa 600 nm und etwa 20 µm bei der bimodalen Verteilung eine spezielle Ausführungsform der Erfindung darstellt.

Weiter bevorzugt ist ein Träger mit einer Oberfläche von 1,75 m²/g, der diese bimodale Verteilung des Porendurchmessers aufweist. Das Porenvolumen dieses bevorzugten Trägers beträgt vorzugsweise etwa 0,53 ml/g.

Als makroporöses Trägermetall verwendbar sind beispielsweise Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder Gemische von zwei oder mehr davon, wobei Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid vorzugsweise verwendet werden.

Weitere Details bezüglich Katalysator 1 bzw. zu seiner Herstellung sind der DE-A 196 24 484.6 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme vollständig in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

KATALYSATOR 2

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 2 können technisch hergestellt werden durch Auftragen eines Aktivmetalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, vorzugsweise Ruthenium oder Palladium und gegebenenfalls mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems auf einem geeigneten Träger. Die Auftragung kann durch Tränken des Trägers in wäßrigen Metallsalzlösungen, wie Ruthenium- oder Palladiumsalzlösungen, durch Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf den Träger oder durch andere geeignete Verfahren erreicht werden. Als Metallsalze zur Herstellung der Metallsalzlösungen eignen sich die Nitrate, Nitrosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetonate, Chlorokomplexe, Nitritokomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, wobei die Nitrate und Nitrosylnitrate bevorzugt sind.

Bei Katalysatoren, die mehrere Aktivmetalle auf den Träger aufgetragen enthalten, können die Metallsalze bzw. Metallsalzlösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden.

Die mit der Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten Träger werden anschließend getrocknet, wobei Temperaturen zwischen 100°C und 150°C bevorzugt sind. Wahl-



weise können diese Träger bei Temperaturen zwischen 200°C und 600°C, vorzugsweise 350°C bis 450°C calciniert werden. Anschließend werden die beschichteten Träger durch Behandlung in einem Gasstrom, der freien Wasserstoff enthält, bei Temperaturen zwischen 30°C und 600°C, vorzugsweise zwischen 150°C und 450°C aktiviert. Der Gasstrom besteht vorzugsweise aus 50 bis 100 Vol.-% H₂ und 0 bis 50 Vol.-% N₂.

Werden auf die Träger mehrere Aktivmetalle aufgetragen und erfolgt das Auftragen nacheinander, so kann der Träger nach jedem Auftragen bzw. Tränken bei Temperaturen zwischen 100°C und 150°C getrocknet werden und wahlweise bei Temperaturen zwischen 200°C und 600°C calciniert werden. Dabei kann die Reihenfolge, in der die Metallsalzlösung aufgetragen oder aufgetränkt werden, beliebig gewählt werden.

Die Metallsalzlösung wird in einer solchen Menge auf den/die Träger aufgebracht, daß der Gehalt an Aktivmetall 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt.

Die Metalloberfläche auf dem Katalysator beträgt insgesamt vorzugsweise 0,01 bis 10 m²/g, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 m²/g und weiter bevorzugt 0,05 bis 3 m²/g des Katalysators. Die Metalloberfläche wurde durch das Chemisorptionsverfahren gemessen, wie es in J. LeMaitre et al., "Characterization of Heterologous Catalysts", Hrsg. Francis Delannay, Marcel Dekker, New York (1984), S. 310-324, beschrieben ist.

Im erfindungsgemäß verwendeten Katalysator 2 beträgt das Verhältnis der Oberflächen des mindestens einen Aktivmetalls und des Katalysatorträgers weniger als ungefähr 0,3, vorzugsweise weniger als ungefähr 0,1 und insbesondere ungefähr 0,05 oder weniger, wobei der untere Grenzwert bei ungefähr 0,0005 liegt.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 2 verwendbaren Trägermaterialien besitzen Makroporen und Mesoporen.

Dabei weisen die erfindungsgemäß verwendbaren Träger eine Porenverteilung auf, der gemäß ungefähr 10 bis ungefähr 50%, vorzugsweise ungefähr 15 bis ungefähr 50%, weiter bevorzugt 15 bis 45% und insbesondere 30 bis 40% des Porenvolumens von Makroporen mit Porendurchmesser im Bereich von ungefähr 50 nm bis ungefähr 10.000 nm und ungefähr 50 bis ungefähr 90%, vorzugsweise ungefähr 50 bis ungefähr 85%, weiter bevorzugt ungefähr 55 bis ungefähr 85% und insbesondere ungefähr 60 bis ungefähr 70% des Porenvolumens von Mesoporen mit einem Porendurchmesser von ungefähr 2 bis ungefähr 50 nm gebildet werden, wobei sich jeweils die Summe der Porenvolumina zu 100% addiert.

Vorzugsweise beträgt die Oberfläche des Trägers ungefähr 50 bis ungefähr 500 m²/g, weiter bevorzugt ungefähr 200 bis ungefähr 350 m²/g und insbesondere ungefähr 200 bis ungefähr 250 m²/g des Trägers.

Die Oberfläche des Trägers wird nach dem BET-Verfahren durch N₂-Adsorption, insbesondere nach DIN 66131, bestimmt. Die Bestimmung des mittleren Porendurchmesser und der Größenverteilung erfolgt durch Hg- porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133.

Obwohl prinzipiell alle bei der Katalysatorherstellung bekannten Trägermaterialien, d. h. die die oben definierte Porengrößenverteilung aufweisen, eingesetzt werden können, werden vorzugsweise Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder deren Gemische, weiter bevorzugt Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid, eingesetzt.

Weitere Details bezüglich Katalysator 2 bzw. zu seiner

Herstellung sind der DE-A 196 24 485.4 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme vollständig in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

KATALYSATOR 3

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 3 können technisch hergestellt werden durch Auftragen eines Aktivmetalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und gegebenenfalls mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems auf einen geeigneten Träger. Die Auftragung kann durch Tränken des Trägers in wässrigen Metallsalzlösungen, wie z. B. Rutheniumsalzlösungen, durch Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf den Träger oder durch andere geeignete Verfahren erreicht werden. Als Rutheniumsalze zur Herstellung der Rutheniumsalzlösungen wie auch als Metallsalze der I., VII. oder VIII. Nebengruppe eignen sich die Nitrate, Nitrosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetonate, Chlorkomplexe, Nitritkomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, bevorzugt sind dabei die Nitrate und Nitrosylnitrate.

Bei Katalysatoren, die mehrere Metalle auf den Träger aufgetragen enthalten, können die Metallsalze bzw. Metallsalzlösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden.

Die mit der Rutheniumsalz- bzw. Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten Träger werden sodann getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 100°C und 150°C, und wahlweise bei Temperaturen zwischen 200°C und 600°C calciniert.

Darauffolgend werden die beschichteten Träger aktiviert durch Behandlung der beschichteten Träger in einem Gasstrom, der freien Wasserstoff enthält, bei Temperaturen zwischen 30 und 600°C, vorzugsweise zwischen 150 und 450°C. Der Gasstrom besteht vorzugsweise aus 50 bis 100 Vol.-% H₂ und 0 bis 50 Vol.-% N₂.

Werden auf die Träger neben dem Aktivmetall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems Metalle der I. oder VII. Nebengruppe aufgetragen und erfolgt das Auftragen nacheinander, so kann der Träger nach jedem Auftragen bzw. Tränken bei Temperaturen zwischen 100 und 150°C getrocknet werden und wahlweise bei Temperaturen zwischen 200 und 600°C calciniert werden. Dabei kann die Reihenfolge, in der die Metallsalzlösungen aufgetragen oder aufgetränkt werden, beliebig gewählt werden.

Die Metallsalzlösung wird in einer solchen Menge auf den oder die Träger aufgebracht, daß 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, an Aktivmetall auf den Träger aufgebracht vorliegen. Vorzugsweise beträgt diese Menge 0,2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 0,5 Gew.-%.

Die Metalloberfläche auf dem Katalysator 3 beträgt insgesamt vorzugsweise 0,01 bis 10 m²/g, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 m²/g, insbesondere 0,05 bis 3 m² pro g des Katalysators.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren 3 verwendbaren Trägermaterialien sind vorzugsweise solche, die makroporös sind und einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 0,1 µm, vorzugsweise mindestens 0,5 µm, und eine Oberfläche von höchstens 15 m²/g aufweisen, vorzugsweise höchstens 10 m²/g, besonders bevorzugt höchstens 5 m²/g, insbesondere höchstens 3 m²/g. Bevorzugt liegt der mittlere Porendurchmesser des Trägers in einem Bereich von 0,1 bis 200 µm, insbesondere 0,5 bis 50 µm. Bevorzugt beträgt die Oberfläche des Trägers 0,2 bis 15 m²/g, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 m²/g, insbesondere 0,5 bis 5 m²/g, speziell 0,5 bis 3 m²



pro g des Trägers.

Die Oberfläche des Trägers wird bestimmt nach dem BET-Verfahren durch N_2 -Adsorption, insbesondere nach DIN 66131. Die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers und der Porengrößenverteilung erfolgte durch Hg-Porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133. Vorzugsweise kann die Porengrößenverteilung des Trägers annähernd bimodal sein, wobei die Porendurchmesserverteilung mit Maxima bei etwa 0,6 μm und etwa 20 μm bei der bimodalen Verteilung eine spezielle Ausführungsform der Erfindung darstellt.

Besonders bevorzugt ist ein Träger mit einer Oberfläche von etwa 1,75 m^2/g , der diese bimodale Verteilung des Porendurchmessers aufweist. Das Porenvolumen dieses bevorzugten Trägers beträgt vorzugsweise etwa 0,53 ml/g.

Als makroporöses Trägermaterial verwendbar sind beispielsweise Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder deren Gemische. Bevorzugt sind Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid.

Weitere Details bezüglich Katalysator 3 bzw. zu seiner Herstellung sind der DE-A 196 04 791.9 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme vollständig in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

DIE VERFAHRENSFÜHRUNG

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Hydrierung im allgemeinen bei einer Temperatur von ungefähr 50 bis 250°C, vorzugsweise ungefähr 70 bis 220°C durchgeführt. Die dabei verwendeten Drücke liegen in der Regel bei oberhalb von 10 bar, vorzugsweise ungefähr 20 bis ungefähr 300 bar.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei die kontinuierliche Verfahrensdurchführung bevorzugt ist.

Bei der kontinuierlichen Verfahrensführung beträgt die Menge des zur Hydrierung vorgesehenen Benzendicarbonsäureesters bzw. des Gemischs aus zwei oder mehr davon vorzugsweise ungefähr 0,05 bis ungefähr 3 kg pro Liter Katalysator pro Stunde, weiter bevorzugt ungefähr 0,1 bis ungefähr 1 kg pro Liter Katalysator pro Stunde.

Als Hydriergase können beliebige Gase verwendet werden, die freien Wasserstoff enthalten und keine schädlichen Mengen an Katalysatorgiften, wie beispielsweise CO, aufweisen. Beispielsweise können Reformergase verwendet werden. Vorzugsweise wird reiner Wasserstoff als Hydriergas verwendet.

Die erfindungsgemäße Hydrierung kann in Ab- oder Anwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden, d. h. es ist nicht erforderlich, die Hydrierung in Lösung durchzuführen.

Vorzugsweise wird jedoch ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel eingesetzt. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kann jedes geeignete Lösungsmittel- oder Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Die Auswahl ist dabei nicht kritisch, solange das eingesetzte Lösungs- oder Verdünnungsmittel in der Lage ist, mit dem zu hydrierenden Benzendicarbonsäureester eine homogene Lösung zu bilden. Beispielsweise können die Lösungs- oder Verdünnungsmittel auch Wasser enthalten.

Beispiele geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel schließen die folgenden ein:

Geradkettige oder cyclische Ether, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan, sowie aliphatische Alkohole, in denen der Alkylrest vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist.

Beispiele bevorzugt verwendbarer Alkohole sind i-Propa-

nol, n-Butanol, i-Butanol und n-Hexanol.

Gemische dieser oder anderer Lösungs- oder Verdünnungsmittel können ebenfalls verwendet werden.

Die Menge des eingesetzten Lösungs- oder Verdünnungsmittels ist nicht in besonderer Weise beschränkt und kann je nach Bedarf frei gewählt werden, wobei jedoch solche Mengen bevorzugt sind, die zu einer 10 bis 70 gew.-%igen Lösung des zur Hydrierung vorgesehenen Benzendicarbonsäureesters führen.

Besonders bevorzugt wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens das bei der Hydrierung gebildete Produkt, also der Cyclohexandicarbonsäureester als Lösungsmittel eingesetzt, gegebenenfalls neben anderen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. In jedem Fall kann ein Teil des im Verfahren gebildeten Produkts dem noch zu hydrierenden Benzendicarbonsäureester beigemischt werden. Bezogen auf das Gewicht der zur Hydrierung vorgesehenen Verbindung wird vorzugsweise die 1- bis 30-fache, besonders bevorzugt die 5- bis 20-fache, insbesondere die 5- bis 10-fache Menge des Umsetzungsproduktes als Lösungs- oder Verdünnungsmittel zugemischt.

Wie bereits oben ausgeführt, umfaßt der erfindungsgemäß verwendete Begriff "Benzendicarbonsäureester" sowohl Phthalsäure-, Isophthalsäure-, Terephthalsäureester, Mono- und Diester, wobei vom Umfang der vorliegenden Erfindung die Hydrierung von Terephthalsäuredimethylester mit bestimmten Katalysatoren, wie hierin definiert, ausgeschlossen ist.

Bei den im Rahmen der vorliegenden Erfindung umgesetzten Benzendicarbonsäureestern handelt es sich um Alkyl-, Cykloalkyl- sowie Alkoxyalkylester der Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure, wobei die Alkyl-, Cykloalkyl- sowie Alkoxyalkylgruppen in der Regel 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20 und besonders bevorzugt 3 bis 18 Kohlenstoffatome umfassen und verzweigt oder linear sein können.

Im einzelnen sind zu nennen:

Terephthalsäurealkylester, wie z. B. Terephthalsäuremonomethylester, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäurediethylester, Terephthalsäuredi-n-propylester, Terephthalsäuredi-n-butylester, Terephthalsäuredi-tert.-butylester, Terephthalsäurediisobutylester, Terephthalsäuremonoglykolester, Terephthalsäurediglykolester, Terephthalsäuredi-n-octylester, Terephthalsäurediisooctylester, Terephthalsäure-2-ethylhexylester, Terephthalsäuredi-n-nonylester, Terephthalsäurediisononylester, Terephthalsäuredi-n-decylester, Terephthalsäuredi-nundecylester, Terephthalsäurediisododecylester, Terephthalsäure-n-octadecylester, Terephthalsäurediisooctadecylester, Terephthalsäuredi-n-eicosylester, Terephthalsäuremonocyclohexylester;

Phthalsäurealkylester, wie z. B. Phthalsäuremonomethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäurediethylester, Phthalsäuredi-n-propylester, Phthalsäuredi-nbutylester, Phthalsäuredi-tert.-butylester, Phthalsäurediisobutylester, Phthalsäuremonoglykolester, Phthalsäurediglykolester, Phthalsäuredi-n-octylester, Phthalsäurediisooctylester, Phthalsäuredi-2-ethylhexylester, Phthalsäuredi-nnonylester, Phthalsäurediisononylester, Phthalsäuredi-n-decylester, Phthalsäurediisododecylester, Phthalsäuredi-nundecylester, Phthalsäurediisododecylester, Phthalsäure-n-octadecylester, Phthalsäurediisooctadecylester, Phthalsäuredi-neicosylester, Phthalsäuremonocyclohexylester;

Isophthalsäurealkylester, wie z. B. Isophthalsäuremonomethylester, Isophthalsäuredimethylester, Isophthalsäurediethylester, Isophthalsäuredi-n-propylester, Isophthalsäuredi-n-butylester, Isophthalsäuredi-tert.-butylester, Isophthalsäurediisobutylester, Isophthalsäuremonoglykolester, Is-



ophthalsäurediglykolester, Isophthalsäuredi-n-octylester, Isophthalsäurediisooctylester, Isophthalsäuredi-2-ethylhexylester, Isophthalsäuredi-n-nonylester, Isophthalsäurediisononylester, Isophthalsäuredi-n-decylester, Isophthalsäurediisododecylester, Isophthalsäuredi-nundecylester, Isophthalsäurediisododecylester, Isophthalsäure-n-octadecylester, Isophthalsäurediisooctadecylester, Isophthalsäuredi-n-eicosylester, Isophthalsäuremonocyclohexylester.

Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehr dieser Phthalsäureester eingesetzt werden.

Darüberhinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung von Cyclohexandicarbonsäureester, insbesondere der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Cyclohexandicarbonsäureester als Weichmacher in Kunststoffen, wobei hier allgemein Ester und Alkylgruppen mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt und die obengenannten, individuell aufgeführten Ester mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen insbesondere bevorzugt sind.

Im folgenden soll nunmehr das erfindungsgemäße Verfahren anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

BEISPIELE

Herstellungsbeispiel

Ein meso-/makroporöser Aluminiumoxidträger in Form von 4 mm-Extrudaten, der eine BET-Oberfläche von 238 m²/g und ein Porenvolumen von 0,45 ml/g besaß, wurde mit einer wäßrigen Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung, die eine Konzentration von 0,8 Gew.-% aufwies, getränkt. 0,15 ml/g (ungefähr 33% des Gesamtvolumens) der Poren des Trägers besaßen einen Durchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 0,30 ml/g (ungefähr 67% des Gesamtporenvolumens) der Poren des Trägers wiesen einen Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm auf. Das während des Tränkens vom Träger aufgenommene Lösungsvolumen entsprach dabei in etwa dem Porenvolumen des verwendeten Trägers.

Anschließend wurde der mit der Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung getränkte Träger bei 120°C getrocknet und bei 200°C im Wasserstrom aktiviert (reduziert). Der so hergestellte Katalysator enthielt 0,05 Gew.-% Ruthenium, bezogen auf das Gewicht des Katalysators.

Beispiel 1

In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10g des Ru-Katalysators gemäß Herstellungsbeispiel in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 197g (0,5 mol) Diisooctylphthalat versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 80°C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (4h). Der Reaktor wurde anschließend entspannt. Der Umsatz des Diisooctylphthalats betrug 100%. Die Ausbeute an Diisooctylhexahydrophthalat lag bei 99,7%, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Diisooctylphthalats.

Beispiel 2

In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10g des Ru-Katalysators in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 194g (0,46 mol) Diisononylphthalat versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 100 bar und einer Temperatur von 80°C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde (10h). Anschließend wurde der Reak-

tor entspannt. Der Umsatz an Diisononylphthalat betrug 100%. Die Ausbeute an Diisononylhexahydrophthalat lag bei 99,5%, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Diisononylphthalats.

Beispiel 3

In einem 300 ml-Druckreaktor wurden 10g des Ru-Katalysators gemäß Herstellungsbeispiel in einem Katalysator-Korbeinsatz vorgelegt und mit 195g (2,3 mol) Diisododecylphthalat versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 80°C durchgeführt. Es wurde solange hydriert, bis kein Wasserstoff mehr aufgefangen wurde (4h). Der Reaktor wurde anschließend entspannt. Der Umsatz an Diisododecylphthalat betrug 100%. Die Ausbeute an Diisododecylhexahydrophthalat lag bei 99,5%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Diisododecylphthalat.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung eines Benzendicarbonsäureesters oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon durch Inkontaktbringen des Benzendicarbonsäureesters oder des Gemischs aus zwei oder mehr davon mit einem wasserstoffhaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger Makroporen aufweist, mit der Maßgabe, daß

sofern der Benzendicarbonsäureester Terephthalsäuredimethylester ist, die Hydrierung mit einem Katalysator, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine Oberfläche BET von höchstens 30 m²/g aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt, wobei das Verhältnis der Oberflächen des Aktivmetalls und des Katalysatorträgers kleiner 0,05 ist, und/oder eines Katalysators, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Porenvolumina zu 100% addiert, ausgeschlossen ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine Oberfläche BET von höchstens 30 m²/g aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein



Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei 10 bis 50% des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90% des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Porenvolumina zu 100% addiert.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einen Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 0,1 µm, und eine Oberfläche BET von höchstens 15 m²/g aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Benzendicarbonsäureester ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einem Phthalsäuredialkylester, einem Terephthalsäuredialkylester, einem Isophthalsäuredialkylester, wobei die Alkylgruppen linear oder verzweigt sein können und jeweils 3 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen, und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon enthält.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung kontinuierlich durchgeführt wird.

9. Verwendung mindestens eines Cyclohexandicarbonsäureesters als Weichmacher in Kunststoffen.



- Leerseite -